



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2003213133 A

(43) Date of publication of application: 30.07.2003

(51) Int. Cl. C08L 83/07  
C08J 5/00, C08K 3/00, C08L 83/05

(21) Application number: 2002017334

(22) Date of filing: 25.01.2002

(71) Applicant: SHIN ETSU CHEM CO LTD

(72) Inventor: GOTO TOMOYUKI  
KOZAI TOSHIYUKI  
IWATA MITSUHIRO  
INOUE YOSHIBUMI

## (54) THERMOCONDUCTIVE SILICONE RUBBER COMPOSITION

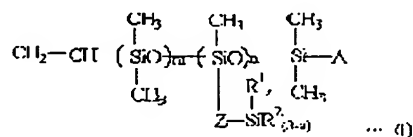
## (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a thermoconductive silicone rubber composition exhibiting excellence in molding processability and adhesive property even when a large amount of a thermoconductive filler is incorporated, and to provide a thermoconductive molded article obtained by curing the composition.

**SOLUTION:** This thermoconductive silicone rubber composition comprises components (A) to (E): (A) an organopolysiloxane bearing, on average, at least 0.1 alkenyl group linked to a silicon atom in one molecule;

(B) an organopolysiloxane bearing, on average, at least two hydrogen atoms linked to a silicon atom in one molecule; (C) a thermoconductive filler; (D) a platinum catalyst; and (E) a methylpolysiloxane bearing a hydrolyzable group and a vinyl group and represented by general formula (I). The molded article is obtained by curing the composition.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-213133

(P2003-213133A)

(43)公開日 平成15年7月30日(2003.7.30)

| (51)Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I           | テ-マコト*(参考)      |
|--------------------------|-------|---------------|-----------------|
| C 0 8 L 83/07            |       | C 0 8 L 83/07 | 4 F 0 7 1       |
| C 0 8 J 5/00             | C F H | C 0 8 J 5/00  | C F H 4 J 0 0 2 |
| C 0 8 K 3/00             |       | C 0 8 K 3/00  |                 |
| C 0 8 L 83/05            |       | C 0 8 L 83/05 |                 |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2002-17334(P2002-17334)

(22)出願日 平成14年1月25日(2002.1.25)

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 後藤 智幸

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(74)代理人 100084308

弁理士 岩見谷 周志

最終頁に続く

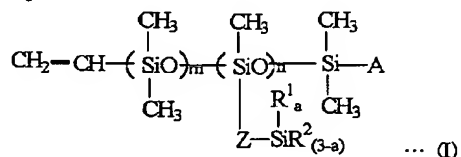
(54)【発明の名称】 熱伝導性シリコンゴム組成物

(57)【要約】

【課題】熱伝導性充填剤を多量に配合しても成形加工性や接着性が良好な熱伝導性シリコンゴム組成物および該組成物を硬化して得られる熱伝導性成形品を提供する。

【解決手段】(A)一分子中に平均0.1個以上のケイ素原子結合アルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン、(B)一分子中に平均2個以上のケイ素原子結合水素原子を含有するオルガノポリシロキサン、(C)熱伝導性充填剤、(D)白金触媒、および、(E)下記一般式(I)で表される加水分解性基とビニル基を含有するメチルポリシロキサン

【化1】



性シリコンゴム組成物および該組成物を硬化して得られる成形品。

の(A)成分～(E)成分を含有することを特徴とする熱伝導

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)25℃における粘度が50～100,000mPa・sであり、1分子中に平均0.1個以上のケイ素原子結合アルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン： 10  
0重量部

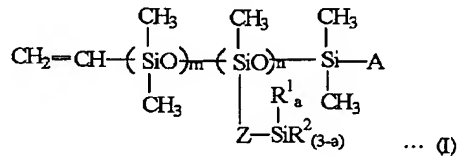
(B)25℃における粘度が1～100,000mPa・sであり、1分子中に平均2個以上の、ケイ素原子に結合した水素原子を含有するオルガノポリシロキサン： 上記(A)成分中のケイ素原子結合アルケニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子に結合した水素原子が0.1～3.0モルと 10  
なる量

(C)熱伝導性充填剤： 100～2,500重量部

(D)白金触媒： 有効量、および、

(E)下記一般式(I)で表される加水分解性基とビニル基を含有するメチルポリシロキサン： 上記(C)成分100重量部に対して0.1～30重量部

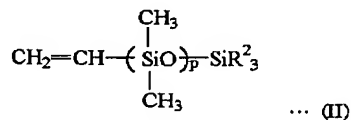
【化1】



(式中、R<sup>1</sup>は炭素原子数1～4の1価の炭化水素基であり、R<sup>2</sup>は炭素原子数1～4のアルコキシ基またはアシロキシ基であり、Zは酸素原子または炭素原子数2～10の2価の炭化水素基であり、また、aは0、1または2であり、mは3～100の整数であり、nは0～50の整数であり、かつm+nの和は3～100である。また、Aはメチル基または式：-Z-Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>R<sup>2</sup> (式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、aおよびZは、前記規定のとおりである)で表される基である。ただし、n=0のとき、Aは前記式：-Z-Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>R<sup>2</sup> (式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、aおよびZは、前記規定のとおりである)で表される基である)の(A)成分～(E)成分を含有することを特徴とする熱伝導性シリコンゴム組成物。

【請求項2】前記(E)成分のメチルポリシロキサンが、下記一般式(II)で表される片末端3官能の加水分解性メチルポリシロキサンであることを特徴とする請求項1記載の熱伝導性シリコンゴム組成物。

【化2】



(式中、R<sup>2</sup>は前記式(I)に関して定義のとおりであり、pは4～101の整数である)

【請求項3】前記(C)成分の熱伝導性充填剤が、無機粉末および/または金属粉末であることを特徴とする請求項1または2記載の熱伝導性シリコンゴム組成物。

【請求項4】前記無機粉末が、酸化アルミニウム、酸化

亜鉛、酸化ケイ素、炭化ケイ素、窒化ケイ素、酸化マグネシウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、およびグラファイトからなる群から選ばれた少なくとも1種であり、また、前記金属粉末が、アルミニウム、銅、銀、ニッケル、鉄、およびステンレスからなる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項3記載の熱伝導性シリコンゴム組成物。

【請求項5】請求項1～4のいずれか1項記載の熱伝導性シリコンゴム組成物を硬化させて得られる成形品。

【請求項6】熱伝導率が1.5 W/mK以上であることを特徴とする請求項5記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、取扱性および成形性が良く、且つ、良好な接着性を与える熱伝導性シリコンゴム組成物および該熱伝導性シリコンゴム組成物を硬化して得られる高熱伝導性シリコンゴム成形品に関するものである。

【0002】

20 【従来の技術】従来、パワートランジスタ、サイリスタ等の発熱性部品は熱の発生により特性が低下するので、設置の際、ヒートシンクを取り付けることにより、熱を放散し、機器の金属製のシャーシに熱を逃がす対策が図られている。この時、電気絶縁性と熱伝導性を向上させるため発熱性部品とヒートシンクの間にシリコンゴムに熱伝導性充填剤を配合した放熱絶縁性シートが用いられる。この放熱絶縁性材料としては、特開昭47-32400号公報にシリコンゴム等の合成ゴム100重量部に酸化ベリリウム、酸化アルミニウム、水和酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛から選ばれる少なくとも1種以上の金属酸化物を100～800重量部配合した絶縁性組成物が開示されている。

30 【0003】また、絶縁性を必要としない場所に用いられる放熱材料として、特開昭56-100849号公報には付加硬化型シリコンゴムにシリカおよび銀、金、ケイ素等の熱伝導性粉末を60～500重量部を配合した組成物が開示されている。しかし、これらの熱伝導性材料は熱伝導率が1.5W/mK以下のものしか得られず、熱伝導性を向上させるため熱伝導性充填剤を多量に高充填すると流動性が低下し、成形加工性が非常に悪くなるという問題があった。

40 【0004】そこで、これを解決する方法として特開平1-69661号公報には平均粒径5μm以下のアルミナ粒子10～30重量%と、残部が単一粒子の平均粒径10μm以上でありかつカッティングエッジを有しない形状である球状コランダム粒子からなるアルミナを充填する高熱伝導性ゴム・プラスチック組成物が開示されている。また、特開平4-328163号公報には平均重合度6,000～12,000のゴム状のオルガノポリシロキサンと平均重合度200～2,000のオイル状のオルガノポリシロキサンを併用したベース

とベースポリマー成分100重量部当り球状酸化アルミニウム粉末500~1,200重量部を配合してなる熱伝導性シリコンゴム組成物が開示されている。

【0005】しかし、これらの方法を用いてもベースポリマー成分100重量部当り酸化アルミニウム粉末1,000重量部以上(酸化アルミニウム70体積%以上)の高充填を行うとすると粒子の組合せおよびシリコンベースの粘度調整だけでは成形加工性の向上には不十分である。そこで、成形加工性の向上を達成する手段として、特開2000-256558号公報では、ウェッターとして加水分解性基含有メチルポリシロキサンを0.1~50体積%含有してなる熱伝導性シリコンゴム組成物が開示されている。この方法により、熱伝導性シリコンゴム組成物の成形加工性の向上は図られたものの、基体との接着性が不十分で大きな問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は上記の問題について鋭意検討した結果、本発明に達した。すなわち、本発明の目的は、高熱伝導性シリコンゴムを得るために、熱伝導性充填剤を多量に含有しても、取扱性および成形性が良く、且つ、基体との良好な接着性を与える熱伝導性シリコンゴム組成物を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、

(A)25°Cにおける粘度が50~100,000mPa・sであり、1分子中に平均0.1個以上のケイ素原子結合アルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン： 100重量部

(B)25°Cにおける粘度が1~100,000mPa・sであり、1分子中に平均2個以上の、ケイ素原子に結合した水素原子を含有するオルガノポリシロキサン： 上記(A)成分中のケイ素原子結合アルケニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子に結合した水素原子が0.1~3.0モルとなる量

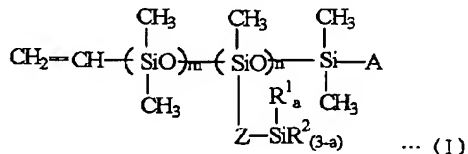
(C)熱伝導性充填剤： 100~2,500重量部

(D)白金触媒： 有効量、および、

(E)下記一般式(1)で表される加水分解性基とビニル基を含有するメチルポリシロキサン： 上記(C)成分100重量部に対して0.1~30重量部

【0008】

【化3】



(式中、R<sup>1</sup>は炭素原子数1~4の1価の炭化水素基であり、R<sup>2</sup>は炭素原子数1~4のアルコキシ基またはアシロキシ基であり、Zは酸素原子または炭素原子数2~10の

2価の炭化水素基であり、また、aは0、1または2であり、mは3~100の整数であり、nは0~50の整数であり、かつm+nの和は3~100である。また、Aはメチル基または式： $-\text{Z}-\text{Si}(\text{R}^1)_n\text{R}^2_{(3-n)}$  (式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、aおよびZは、前記規定のとおりである)で表される基である。ただし、n=0のとき、Aは前記式： $-\text{Z}-\text{Si}(\text{R}^1)_n\text{R}^2_{(3-n)}$ で表される基である)の(A)成分~(E)成分を含有することを特徴とする熱伝導性シリコンゴム組成物および該熱伝導性シリコンゴム組成物を硬化して得られる成形品、特に、熱伝導率が1.5 W/mK以上である成形品に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の熱伝導性シリコンゴム組成物を詳細に説明する。

【0010】〔(A)成分〕(A)成分のオルガノポリシロキサンは本組成物の主剤であり、1分子中に平均0.1個以上のケイ素原子結合アルケニル基を含有し、好ましくは、1分子中に平均0.8個以上、より好ましくは1分子中に平均2個以上のケイ素原子に結合したアルケニル基を含有することを特徴とする。また、1分子中のアルケニル基の数は、通常20個以下、特に10個以下程度であることが好ましい。これは、1分子中のケイ素原子結合アルケニル基の平均値が上記範囲の下限未満であると、得られる組成物が十分に硬化しなくなる場合があり、上記範囲の上限を越えると、得られるシリコンゴム硬化物のゴム物性が低下する場合があるからである。

【0011】なお、このアルケニル基の含有量は、1分子中のケイ素原子に結合する全有機基の0.01~20モル%、特に、0.1~10モル%とすることが好ましい。また、このアルケニル基は、分子鎖末端のケイ素原子に結合していても、分子鎖途中のケイ素原子に結合していても、前記両者に結合していてもよいが、組成物の硬化速度、硬化物の物性等の点から、少なくとも分子鎖末端のケイ素原子、特に分子鎖両末端のケイ素原子に結合したアルケニル基を含んだものであることが好ましい。

【0012】(A)成分のケイ素原子結合アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等の、通常、炭素原子数2~8個、好ましくは炭素原子数2~6個程度のものが挙げられ、好ましくはビニル基である。また、(A)成分のアルケニル基以外のケイ素原子結合有機基(即ち、アルケニル基以外のケイ素原子に結合した非置換またはハロゲン置換の1価炭化水素基)としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基あるいはこれらの水素原子が部分的に塩素原子、フッ素原子などで置換されたハロゲン化炭化水素基等の、通常、炭素原子数1~12個、好ましくは炭素原子数1~8個程度のものが例示されるが、好ましくは、アルキル基、アリール

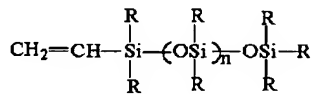
基であり、より好ましくは、メチル基、フェニル基である。また、(A)成分の25℃における粘度は50~100,000mPa・sであり、好ましくは、100~50,000mPa・sである。これは、25℃における粘度が上記範囲の下限未満であると、得られるシリコンゴムの物理的特性、例えば、ゴム硬度、引張り強度、引裂き強度等のゴム強度、伸び等のゴム物性が著しく低下する傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られるシリコンゴム組成物の取扱作業が著しく低下する傾向があるからである。このような(A)成分のオルガノポリシロキサン分子構造は限定されず、例えば、直鎖状、環状、分岐鎖状、一部分岐を有する直鎖状、3次元網状構造が挙げられ、好ましくは、主鎖がジオルガノシロキサン単位の繰返しからなり、分子鎖両末端がトリオルガノシロキシ基で封鎖された基本的に直鎖状構造のジオルガノポリシロキサンである。また、(A)成分はこれらの分子構造を有する単一の重合体、これらの分子構造からなる共重合体、またはこれらの重合体の混合物である。

【0013】このオルガノポリシロキサンは、公知の方法によって得ることが可能である。一般的な製造方法を挙げると、オルガノシクロポリシロキサンとヘキサオルガノジシロキサンとをアルカリまたは酸触媒の存在下に平衡化反応を行うことによって得ることができる。(A)成分の例としては、下記一般式で示される化合物が挙げられる。

【0014】なお、下記一般式中Rは、前記したアルケニル基を除く、ケイ素原子に結合した置換または非置換1価炭化水素基として例示したものと同様であり、好ましくはメチル基、フェニル基である。m、nはm≥1、n≥0の整数であり、好ましくは、m:1~20の整数、n:10~1,000の整数であり、m+nはこのオルガノポリシロキサンの粘度を上述した値とする数である。

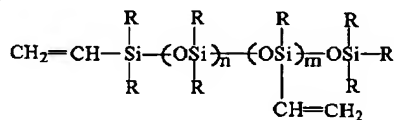
【0015】

【化4】



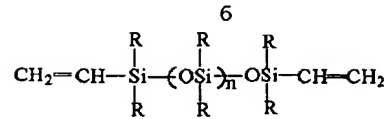
【0016】

【化5】



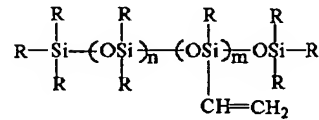
【0017】

【化6】



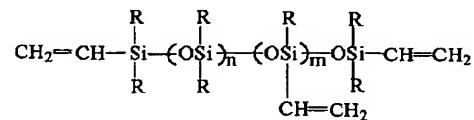
【0018】

【化7】



【0019】

【化8】



【0020】[(B)成分] (B)成分のオルガノポリシロキサンは本組成物の架橋剤であり、1分子中に平均2個以上のケイ素原子に結合した水素原子（即ち、SiH基）を含有する、オルガノハイドロジェンポリシロキサンである。

【0021】ここで、(B)成分は、(A)成分と反応し、架橋剤として作用するものであり、その分子構造に特に制限はなく、従来製造されている、例えば、直鎖状、環状、分岐鎖状、3次元網状構造等、各種のものが使用可能であるが、1分子中に平均2個以上のケイ素原子に結合した水素原子（SiH基）を有する必要がある、好ましくは2~200個、より好ましくは3~100個有することが望ましい。オルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、下記平均組成式(1)で示されるものが用いられる。

【0022】

【化9】 $\text{R}'_b\text{H}_c\text{SiO}_{(4-b-c)/2} \cdots (1)$

上記式(1)中、R'は、脂肪族不飽和結合を除く、好ましくは炭素原子数1~10の、非置換または置換の1価炭化水素基であり、このR'としては、(A)成分における前記したアルケニル基を除くケイ素原子に結合した非置換または置換の1価炭化水素基として例示したものと同一ものを挙げることができ、好ましくはアルキル基、アリール基であり、より好ましくはメチル基、フェニル基である。また、bは0.7~2.1、cは0.001~1.0で、かつb+cが0.8~3.0を満足する正数であり、好ましくは、bは1.0~2.0、cは0.01~1.0、b+cが1.5~2.5である。

【0023】1分子中に少なくとも2個、好ましくは3個以上含有されるSiH基は、分子鎖末端、分子鎖途中のいずれに位置していてもよく、またこの両方に位置するものであってもよいが、1分子中のケイ素原子の数

(または重合度)は通常2~300個、好ましくは、4~150個程度のものが望ましく、25℃における粘度が、通常、1~100,000Pa・s、好ましくは1~5,000Pa・s程度の、室温(25℃)で液状のものが使用される。

【0024】式(1)のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとして具体的には、例えば、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、メチルハイドロジェンシクロポリシロキサン、メチルハイドロジェンシロキサン・ジメチルシロキサン環状共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンシロキサン・ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 単位と $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位と $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiO}_{1/2}$ とからなる共重合体、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_{1/2}$ 単位と $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiO}_{1/2}$ とからなる共重合体などが挙げられる。

【0025】(B)成分は、公知の製造方法によって得ることが可能である。一般的な製造方法を挙げると、例えば、オクタメチルシクロテトラシロキサンおよび/またはテトラメチルシクロジシロキサンと末端基となり得るヘキサメチルジシロキサン或いは1,1'-ジハイドロ-2,2',3,3'-テトラメチルジシロキサン単位を含む化合物とを、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸等の触媒の存在下に-10~+40℃程度の温度で平衡化させることによって容易に得ることができる。

【0026】(B)成分の含有量は、(A)成分中のケイ素原子結合アルケニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子に結合した水素原子(SiH基)が0.1~3.0モル、好ましくは、0.2~2.0モルとなる量である。これは、(B)成分の含有量が上記範囲の下限未満となる量であると、得られるシリコンゴム組成物が十分に硬化しなくなるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られるシリコンゴムが非常に硬質となり、表面に多数のクラックが生じたりするためである。

【0027】[(C)成分] (C)成分の熱伝導性充填剤としては、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化ケイ素、炭化ケイ素、窒化ケイ素、酸化マグネシウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、グラファイト等から選択される無機粉末の少なくとも1種以上、あるいはアルミニウム、銅、銀、ニッケル、鉄、ステンレス等から選択される金

属粉末の少なくとも1種以上であり各種粉末を組み合わせる用いることができる。(C)成分の平均粒径は限定されないが、好ましくは50μm以下である。平均粒径が50μmを超えると分散性が悪くなり、液状シリコンゴムの場合放置しておくと熱伝導性充填剤が沈降する問題が生じる。平均粒径の下限は、通常、0.01μm、好ましくは0.1μm程度のものを使用することができる。なお、この平均粒径は、例えばレーザー光回折法による粒度分布測定における重量平均値(または、メジアン径)等として求めることができる。また、熱伝導性充填剤の形状は丸みを帯びた球状に近いものであることが好ましい。形状が丸みを帯びているものほど高充填しても粘度の上昇を抑えることができる。このような球状の熱伝導性充填剤としては昭和電工(株)製の球状アルミナASシリーズ、(株)アドマテック製の高純度球状アルミナAOシリーズが挙げられる。さらに、粒径の大きい熱伝導性充填剤粉末と粒径の小さい熱伝導性充填剤粉末を最密充填理論分布曲線に従う比率で組み合わせることにより充填効率が向上して、低粘度化および高熱伝導化が可能になる。

【0028】(C)成分の含有量は、(A)成分100重量部に対して、100~2,500重量部であり、好ましくは、500~2,500重量部であり、より好ましくは、500~2,000重量部であり、特に好ましくは、1,000~2,000重量部である。これは、(C)成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、得られるシリコンゴムの熱伝導性が不十分となるおそれがあるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られるシリコンゴム組成物の配合が難しくなり、組成物の粘度が高くなり成形加工性が悪くなるおそれがあるからである。

【0029】[(D)成分] (D)成分の白金触媒は本組成物の硬化を促進するための触媒であり、例えば、塩化白金酸、塩化白金酸アルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体、白金のカルボニル錯体が挙げられる。

【0030】(D)成分の含有量は、触媒としての有効量でよく特に限定されないが、例えば(A)成分と(B)成分の合計重量に対して、本成分中の金属白金分が重量基準で0.01~1,000ppmとなる量であり、好ましくは、0.05~500ppm、特に好ましくは、0.1~500ppmとなる量である。これは、(D)成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、得られるシリコンゴム組成物が十分に硬化しなくなるからであり、一方、上記範囲の上限を超える量を配合しても、得られるシリコンゴム組成物の硬化速度は向上しないからである。

【0031】[(E)成分] (E)成分は、(C)成分の熱伝導性充填剤を多量に配合しても、取扱性および成形性が良く、且つ、良好な接着性を与えるという本組成物の特徴を付与する成分であり、下記一般式(I)で表される化合物である。

10

20

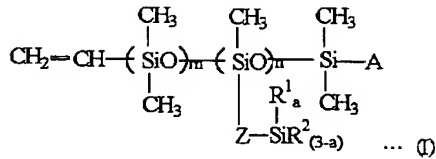
30

40

50

【0032】

【化10】



(式中、R<sup>1</sup>は炭素原子数1～4の1価の炭化水素基であり、R<sup>2</sup>は炭素原子数1～4のアルコキシ基またはアシロキシ基であり、Zは酸素原子または炭素原子数2～10の2価の炭化水素基であり、また、aは0、1または2であり、mは3～100の整数であり、nは0～50の整数であり、かつm+nの和は3～100である。また、Aはメチル基または式： $-\text{Z}-\text{Si}(\text{R}^1)_a\text{R}^2_{(3-a)}$  (式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、aおよびZは、前記規定のとおりである) で表される基である。ただし、n=0のとき、Aは前記式： $-\text{Z}-\text{Si}(\text{R}^1)_a\text{R}^2_{(3-a)}$  で表される基である)

ここで、R<sup>1</sup>としては例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基があげられ、R<sup>2</sup>としては例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、アセトキシ基等があげられる。また、Zとしては酸素原子の他、2価の炭化水素基として下記のアリレン基が例示される。

$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$

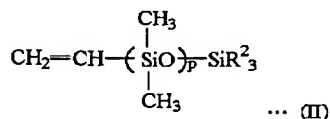
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$

また、aは好ましくは0または1、特に好ましくは0であり、mは好ましくは5～50の整数、nは好ましくは0～10の整数で、かつm+nの和は好ましくは5～60であり、m+nの和が5未満では組成物の粘度を低下させる効果が十分発揮されない場合がある。

【0033】さらに、(E)成分が下記一般式(II)で表される片末端3官能の加水分解性基含有メチルポリシロキサンである場合、組成物の粘度および可塑性を低下させる効果が高くなる。

【0034】

【化11】

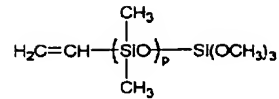


(式中、R<sup>2</sup>は前記式(I)に関して定義のとおりであり、pは4～101、好ましくは10～80、より好ましくは10～60の整数である)

(E)成分の加水分解性基含有メチルポリシロキサンの代表例を下記に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0035】

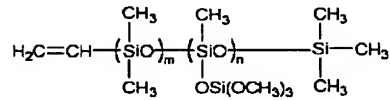
【化12】



(式中、pは前記のとおりである。)

【0036】

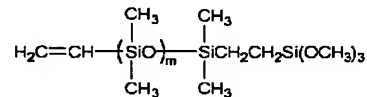
【化13】



(式中、mは10～80、好ましくは20～60の整数、nは1～20、好ましくは1～10の整数、m+nは11～100、好ましくは21～70の整数である。)

【0037】

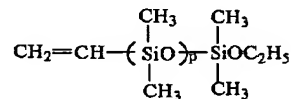
【化14】



(式中、mは10～100、好ましくは30～100の整数である。)

【0038】

【化15】



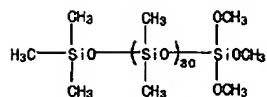
(式中、pは前記のとおりである。)

【0039】(E)成分の添加量は、(C)成分100重量部に対して0.1～30重量部であり、好ましくは、0.1～20重量部であり、特に好ましくは、0.1～10重量部である。これは、(E)成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、得られるシリコンゴム組成物の成形性が低下するためであり、一方、上記範囲の上限を超えると、それ以上の効果が期待できず、無駄であるばかりでなく、硬化後加水分解性基含有メチルポリシロキサンがブリードするおそれがあるからである。

【0040】また、(E)の使用法としては、予め、前記(C)成分の表面を(E)によって処理する方法も含まれる。ここで、(C)成分の表面を(E)成分で処理する方法としては、例えば、(C)成分と(E)成分を混合して、(C)成分の表面を予め(E)成分で処理する方法、(A)成分中で(C)成分とを混合した後、(E)成分を混合して、(A)成分中で(C)成分の表面を(E)成分で処理する方法が挙げられる。この際、ブラネタリミキサー、ニーダー、品川ミキサー等の混合機で80℃以上の温度で加熱しながら混練りするのが好ましい。温度をかけなくても、長時間混練りすれば組成物の低粘度化および可塑性は可能であるが、製造工程の短縮化および配合中の混合機への負荷の低減のため

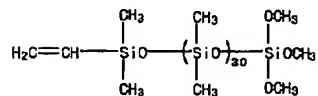
成分e-1:

【化16】



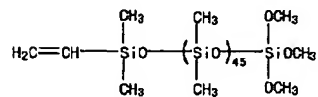
[ 0 0 4 6 ]

【化 17】



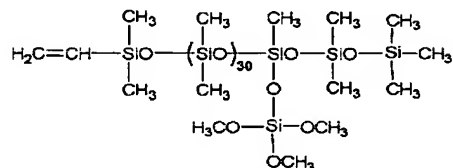
【0047】

【化18】



【 0 0 4 8 】

【化19】



成分f-1: トリアリルイソシアヌレート

【0049】また、表1に示した特性は、硬化後に得られた成形品について、25℃において測定した値であり、その特性は次のようにして測定した。

40 [熱伝導性シリコーンゴムの熱伝導率]ASTM E 1530 保護熱流計法に基づいて測定した。

50 「熱伝導性シリコーンゴムのアルミニウム/アルミニウム」

10

20

30

40

50

30

40

50

30

40

40

40

40

40

(E)成分として



剪断接着強度]JIS K 6249 に基づいて測定した。

【0050】[実施例1～5、比較例1、2]まず、(A)成分、(C)成分および(E)成分を表1及び表2に示した量で添加した後、品川ミキサーを用いて室温で10分間混練りし、その後、150℃に昇温して加熱しながら1時間混練りした。得られたペースを40℃以下になるまで放置した後、(D)成分を均一に混合し、次いで(F)成分を添加混合し、最後に、(B)成分を均一に混合して熱伝導性シリ \*

\* コーンゴム組成物を調製した。これらのシリコーンゴム組成物を120℃×1時間の硬化条件で硬化させ、上記のとおり、それぞれ、硬さ、熱伝導率、引張り剪断強度および剪断接着強度を測定した。測定結果を、表1および表2に示す。

【0051】

【表1】

| 組成 (重量部)           |     | 実施例  |      |      |      |      |
|--------------------|-----|------|------|------|------|------|
|                    |     | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    |
| (A)成分              | a-1 | 40   | 40   | 0    | 0    | 0    |
|                    | a-2 | 108  | 108  | 148  | 148  | 148  |
| (B)成分: b           |     | 1.7  | 1.7  | 2.2  | 2.2  | 2.2  |
| (C)成分              | c-1 | 2240 | 2240 | 2240 | 2240 | 2240 |
|                    | c-2 | 560  | 560  | 560  | 560  | 560  |
| (D)成分: d           |     | 0.2  | 0.2  | 0.2  | 0.2  | 0.2  |
| (E)成分              | e-1 | 30   | 0    | 0    | 0    | 0    |
|                    | e-2 | 30   | 60   | 60   | 0    | 30   |
|                    | e-3 | 0    | 0    | 0    | 60   | 0    |
|                    | e-4 | 0    | 0    | 0    | 0    | 30   |
| (F)成分              | f-1 | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    |
|                    | f-2 | 0.8  | 0.8  | 0.3  | 0.3  | 0.3  |
| 硬さ                 |     | 97   | 97   | 98   | 96   | 97   |
| 熱伝導率(W/mK)         |     | 4.0  | 4.0  | 4.0  | 4.0  | 4.0  |
| 引張り剪断強度(MPa)       |     | 3.4  | 3.4  | 3.8  | 4.3  | 4.1  |
| 763/763剪断接着強度(MPa) |     | 1.0  | 1.2  | 1.3  | 1.4  | 1.3  |

【0052】

【表2】

| 組成 (重量部)           |     | 比較例  |      |
|--------------------|-----|------|------|
|                    |     | 1    | 2    |
| (A)成分              | a-1 | 40   | 40   |
|                    | a-2 | 108  | 108  |
| (B)成分: b           |     | 1.7  | 1.7  |
| (C)成分              | c-1 | 2240 | 2240 |
|                    | c-2 | 560  | 560  |
| (D)成分: d           |     | 0.2  | 0.2  |
| (E)成分              | e-1 | 0    | 60   |
|                    | e-2 | 0    | 0    |
|                    | e-3 | 0    | 0    |
|                    | e-4 | 0    | 0    |
| (F)成分              | f-1 | 1    | 1    |
|                    | f-2 | 0.8  | 0.8  |
| 硬さ                 |     | 注) 1 | 92   |
| 熱伝導率(W/mK)         |     |      | 4.0  |
| 引張り剪断強度(MPa)       |     |      | 2.2  |
| 763/763剪断接着強度(MPa) |     |      | 0.3  |

注) 1: 成形加工性が非常に悪い。

※【0053】

【発明の効果】本発明の熱伝導性シリコーンゴム組成物は、熱伝導性充填剤を多量に含有しても取扱性および成形性が良く、且つ、良好な接着性を発揮し、また、該組成物を硬化して得られシリコーンゴム成形品は高熱伝導性であるのみならず機械的特性にも優れるという極めて優れた効果を奏するものである。

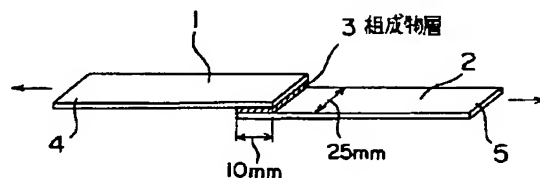
【図面の簡単な説明】

30 【図1】図1は、熱伝導性シリコーンゴムの引張剪断接着試験用被着体および試験条件を示す略図である。

【符号の説明】

- 1 アルミニウム板
- 2 アルミニウム板
- 3 組成物層
- 4 アルミニウム板端部
- 5 アルミニウム板端部

【図1】



## 【手続補正書】

【提出日】平成15年1月14日(2003.1.14)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】1分子中に少なくとも2個、好ましくは3個以上含有されるSiH基は、分子鎖末端、分子鎖途中のいずれに位置していてもよく、またこの両方に位置するものであってもよいが、1分子中のケイ素原子の数(または重合度)は通常2~300個、好ましくは、4~150個程度のものが望ましく、25℃における粘度が、通常、1~100,000mPa・s、好ましくは1~5,000mPa・s程度の、室温(25℃)で液状のものが使用される。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

\*【補正方法】変更

【補正内容】

【0049】また、表1に示した特性は、硬化後に得られた成形品について、25℃において測定した値であり、その特性は次のようにして測定した。[熱伝導性シリコーンゴムの硬さ]JIS K 6249に基づいて測定した。[熱伝導性シリコーンゴムの熱伝導率]ASTM E 1530 保護熱流計法に基づいて測定した。[熱伝導性シリコーンゴムの引張り剪断強度]JIS K 6249を参考に実施した。図1に示すように、アルミニウムからなる幅25mmの長方形の細片1と2の各々の片末端を厚さ2mmの組成物(接着剤)層を挟む形で張り合わせ(接着面積:25mm×10mm=2.5cm<sup>2</sup>)、120℃×1時間の硬化条件で硬化させて試験片を作成した。この試験片の両端4および5を、引張り試験機で速度50mm/分で矢印方向に引張り、剪断強度を測定した。[熱伝導性シリコーンゴムのアルミニウム/アルミニウム剪断接着強度]JIS K 6249に基づいて測定した。

フロントページの続き

(72)発明者 小村 利之

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料  
技術研究所内

(72)発明者 岩田 充弘

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料  
技術研究所内

(72)発明者 井上 義文

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10  
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料  
技術研究所内

F ターム(参考) 4F071 AA67 AB07 AB08 AB09 AB12  
AB18 AB22 AB26 AB27 AB30  
AE17 AF15 AF25 AF44 AF58  
AH12  
4J002 CP04X CP13W CP14W CP14Y  
DA026 DA076 DA086 DA096  
DC006 DE076 DE106 DE146  
DF016 DJ006 DJ016 DK006  
FD016 GQ01